

Production of a cohesive coating for fluoropolymers comprises surface activation of the fluoropolymer using plasma discharge in an inert gas and applying a coating by a physical vapor deposition process

Publication number: DE10163437

Publication date: 2003-07-17

Inventor: STUEBER MICHAEL (DE); ULRICH SVEN (DE)

Applicant: KARLSRUHE FORSCHZENT (DE)

Classification:

- **international:** C23C14/02; C23C14/06; B05D3/14; B05D7/24;
C23C14/02; C23C14/06; B05D3/14; B05D7/24; (IPC1-
7): C23C14/22; C23C14/02

- **european:** C23C14/02A2; C23C14/06B

Application number: DE20011063437 20011221

Priority number(s): DE20011063437 20011221

[Report a data error here](#)

Abstract of DE10163437

Production of a cohesive coating for fluoropolymers comprises surface activating the fluoropolymer using plasma discharge in an inert gas atmosphere and applying a coating by a physical vapor deposition (PVD) coating process in an inert gas atmosphere after ion bombardment.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

(19) BUNDESREPUBLIK

DEUTSCHLAND



DEUTSCHES

PATENT- UND
MARKENAMT

Offenlegungsschrift

(10) DE 101 63 437 A 1

(51) Int. Cl.⁷:

C 23 C 14/22

C 23 C 14/02

(71) Anmelder:

Forschungszentrum Karlsruhe GmbH, 76133
Karlsruhe, DE

(72) Erfinder:

Stüber, Michael, Dr., 76829 Landau, DE; Ulrich,
Sven, Dr., 76297 Stutensee, DE

(56) Entgegenhaltungen:

DE 199 38 945 C1
DE 198 56 227 A1

IBM J. Res. Develop. 38(4) July 1994, S. 423-439;

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

(54) Verfahren zur haftfesten Beschichtung von Fluorpolymeren und Verwendung der haftfesten Beschichtung

(57) Verfahren zur haftfesten Beschichtung von Fluorpolymeren, wobei das Fluorpolymer in einem ersten Schritt mittels einer Plasmaentladung in einer Atmosphäre aus einem nichtreaktiven Gas physikalisch oberflächlich aktiviert wird und in einem zweiten Schritt die Aufbringung einer Beschichtung mittels eines PVD-Beschichtungsprozesses erfolgt. Aufgabe ist es, ein Verfahren zur Herstellung einer haftfesten Beschichtung von Fluorpolymeren vorzuschlagen, welches sich insbesondere für die Beschichtung von Klebeflächen, welche ganz oder teilweise aus Fluorpolymeren bestehen, eignet, wobei die Beschichtung auch erhöhte Temperaturen bis hin zum Schmelzpunkt des beschichteten Fluorpolymers mechanisch stabil bleibt und sich im Gegensatz zu Polymerbeschichtungen dabei fließresistent verhält. Die Aufgabe wird gelöst, indem die Aufbringung der Beschichtung im Rahmen des zweiten Schritts in einer überwiegend nichtreaktiven Gasatmosphäre stattfindet, die Überführung eines Festkörpers als Beschichtungsmaterial über eine Zerstäubung des Festkörpers mittels Ionenbeschuss erfolgt, sowie die Beschichtung ausschließlich aus einem Material erzeugt wird, welches im Plasmaprozess stets als feste Phase vorliegt.

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft Verfahren zur haftfesten Beschichtung von Fluorpolymeren gemäß dem Oberbegriff von Anspruch 1 sowie die Verwendung einer nach dem Verfahren hergestellten haftfesten Beschichtung gemäß Anspruch 6.

[0002] Vertreter der Fluorpolymere stellen aufgrund ihrer außergewöhnlichen physikalischen und chemischen Eigenschaften für viele Anwendungen eine sehr interessante Konstruktions- und Funktionswerkstoffgruppe dar. Die Anwendungsbereiche erstrecken sich zum Beispiel von der Automobilindustrie, im Maschinenbau, in der chemischen Industrie, in der Elektrotechnik bis hin zur Medizintechnik.

[0003] Technologisch besonders interessant und ein repräsentativer Vertreter der Fluorpolymere ist das Polytetrafluorethylen (PTFE), auch bekannt unter den Handelsnamen Teflon, Hostafalon, Fluon. PTFE weist beispielsweise die einzige Kombination folgender Eigenschaften auf:

- a) Extrem niedriger Reibungskoeffizient (im Vergleich zu anderen Festkörpern),
- b) Ausgeprägte Schmiereigenschaften als Trockenschmierstoff
- c) Geringe Benetzbarkeit
- d) Chemische Beständigkeit gegenüber nahezu allen Chemikalien (inerte Materialeigenschaften)
- e) Keine Feuchtigkeitsaufnahme
- f) Dauerhafte Einsatztemperaturen von -200°C bis +260°C
- g) Gute elektrische Isolationseigenschaften, Durchschlagfestigkeit

[0004] Neben PTFE in reiner Form sind auch sogenannte Teflon-Compounds bekannt. Hierbei handelt es sich um mehrphasige Werkstoffgemische mit PTFE-Anteilen. Hierbei sind z. B. durch Zusatz von Füllstoffen (z. B. Glasfaser, Kohle, Bronze, Metalle, Graphit etc.) in eine PTFE-Matrix bestimmte Materialeigenschaften gezielt einstellbar (z. B. Druckfestigkeit, Wärmeleitfähigkeit, Wärmedehnung etc.).

[0005] Einige Eigenschaften von PTFE, insbesondere die ausgeprägten Schmiereigenschaften, die geringe Benetzbarkeit oder die inerten Materialeigenschaften, schränken jedoch bestimmte Einsatzbereiche wieder ein. Beispielsweise besitzt PTFE nur ein sehr geringes Adhäsionsvermögen. Eine haftfeste Verklebung von PTFE-Flächen miteinander oder mit anderen Werkstoffen ist mit den herkömmlichen Klebetechniken praktisch nicht möglich, sodass für dauerhafte Verbindungen meist auf andere Verbindungsarten, wie z. B. Klemm-, Schraub- oder Nietverbindungen zurückgegriffen wird.

[0006] Bekannt sind allerdings Verklebungsversuche, bei denen die PTFE-Klebflächen durch eine Ätzbehandlung oberflächlich aktiviert wird. Dies erfolgt z. B. über das sog. CASING-Verfahren [1], d. h. über eine Glimentladung in einer Neon- oder Heliumatmosphäre, wobei sehr reaktionsfähige Edelgas-Radikale, welche die PTFE-Klebfläche angreifen und eine Vernetzung einleiten, entstehen.

[0007] In diesem Zusammenhang ist aus [2] ein Verfahren zur langzeitstabilen Aktivierung von Fluorpolymeren bekannt. Verfahrensgemäß wird die Fluorpolymeroberfläche in einem ersten Prozessschritt mittels plasmaaktivierter Reaktivgase chemisch und/oder physikalisch aktiviert und unmittelbar anschließend in einem zweiten Prozessschritt mit Hilfe von plasmaaktivierten Prozessgasen mit einem Plasmapolymer beschichtet. Die somit erhaltene Oberfläche ermöglicht eine gute Haftung gegenüber dritten Materialien, z. B. gegenüber eines nachfolgende aufgebrachten metalli-

schen Überzuges im Rahmen einer Metallisierung. Für die Bestimmung der Haftfestigkeit wurde ein Metallstempel mit einem Zweikomponentenkleber (UHU plus Endfest) auf die Polymerschicht aufgeklebt, womit die Eignung des Verfahrens zur Herstellung einer belastbaren Klebverbindung auf dem beschichteten PTFE nachgewiesen wurde.

[0008] Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein weiteres Verfahren zur Herstellung einer haftfesten Beschichtung von Fluorpolymeren vorzuschlagen. Die haftfeste Beschichtung soll dabei mit Hilfe von PVD-Beschichtungsverfahren ohne zusätzliche Zwischenschicht direkt auf das Fluorpolymer aufgebracht werden. Das Verfahren soll sich insbesondere für die Beschichtung von Klebeflächen, welche ganz oder teilweise aus Fluorpolymeren, insbesondere aus PTFE, bestehen, eignen, wobei die Beschichtung auch erhöhte Temperaturen bis hin zum Schmelzpunkt des beschichteten Fluorpolymers mechanisch stabil bleibt und sich im Gegensatz zu Polymerbeschichtungen dabei fließresistent verhält.

[0009] Die Aufgabe wird durch das in Anspruch 1 beschriebene Verfahren gelöst. Die Unteransprüche geben bevorzugte Ausgestaltungen des Verfahrens wieder. Der Nebenanspruch 6 beschreibt die Verwendung des Verfahrens.

[0010] Das zu beschichtende Fluorpolymer wird in einem ersten Schritt mittels einer Plasmaentladung in einer Atmosphäre aus einem nichtreaktiven Gas physikalisch aktiviert und in einem zweiten Schritt mittels eines PVD-Beschichtungsprozesses beschichtet. Es liegt im Rahmen der Erfindung, dass die Atmosphäre der genannten physikalischen Aktivierung (erster Schritt) nicht nur aus nichtreaktiven Gaskomponenten besteht, sondern auch bis ca. 10 Volumen % reaktive Gaskomponenten aufweist.

[0011] Das Aufbringen der Beschichtung erfolgt in einem Schritt in einer überwiegend nichtreaktiven Gasatmosphäre direkt auf das Fluorpolymer, d. h. ohne Aufbringung einer Zwischenschicht.

[0012] Dabei wird der Festkörper als Beschichtungsmaterial über eine Zerstäubung des Festkörpers mittels Ionenbeschuss in das Plasma und von diesem auf das Fluorpolymer überführt. Dies bedeutet, dass die Beschichtung ausschließlich aus einem Material erzeugt wird, welches im Plasma-Prozess stets als feste Phase vorliegt. Das Beschichtungsverfahren ist somit ein rein physikalisches Verfahren, womit sich thermisch stabile Materialien als auf Fluorpolymeren haftfeste Beschichtungsmaterialien erschließen.

[0013] Die überwiegend nichtreaktive Gasatmosphäre des zweiten Schritts besteht aus den nichtreaktiven Gasen Argon, Neon, Helium, Stickstoff oder Kombinationen dieser Gase. Ferner kann die überwiegend nichtreaktive Gasatmosphäre des zweiten Schritts einen Anteil an reaktiven Gasen aufweisen, welcher 10 Volumen % nicht überschreitet, aber gezielt für die Bildung bestimmter Modifikationen oder Legierungen des Beschichtungsmaterials einsetzbar ist.

[0014] Bauteile aus Fluorpolymeren können gut miteinander oder mit Bauteilen aus anderen Materialien verklebt werden, wenn die Verklebungsflächen aus einem Fluorpolymer in einer PVD-Beschichtungsanlage in einem Magnetron-Sputterverfahren mit dem zuvor beschriebenen Verfahren beschichtet werden.

[0015] Eine besonders gute Haftung wurde mit einer mit dem Verfahren aufgebrachten amorphen Kohlenstoffschicht auf PTFE erzielt. Einzelheiten hierzu und zum Verfahren allgemein werden im Rahmen des folgenden Ausführungsbeispiels 1 offenbart.

[0016] Außer einer amorphen Kohlenstoffschicht lassen sich mit dem Verfahren auch legierte Kohlenstoffschichten, sog. Me-C-Schichten ohne zusätzliche Zwischenschichten auf Fluorpolymeroberflächen aufbringen. Besonders er-

wähnt werden hierbei Kohlenstofflegierungen mit Bohr- oder Siliziumanteilen bis 25 Atom-% und die hierdurch ermöglichte Bildung von entsprechenden Carbiden.

Ausführungsbeispiel 1

5

[0017] Das Verfahren zur Beschichtung der Verklebungsfäche gemäß des Ausführungsbeispiels 1 beinhaltet mehrere Verfahrensschritte: Nach Einbringen der zu beschichtenden PTFE-Bauteile in die Beschichtungskammer der PVD-Beschichtungsanlage wurde diese bis zu einem Druck von $2 \cdot 10^{-6}$ mbar evakuiert, wobei je nach Anforderung eine mehrfache Spülung mit einem Inertgas, vorzugsweise Argon, mit jeweils anschließender erneuter Evakuierung erfolgte.

[0018] Es folgte eine ca. 10 Minuten andauernde Plasmaätzbehandlung der zu beschichtenden PTFE-Bauteile in einem Hochfrequenz-Plasma (Frequenz: 13,56 MHz) unter einer Inertgasatmosphäre bei einem Druck von 0,6 Pa bei einer Hochfrequenzleistung (HF-Leistung) von 500 W (entsprechend einer Spannung von 900 V an den Substraten).

[0019] Anschließend wurden die PTFE-Bauteile unter einem Kohlenstofftarget (Targetmaterial: Graphit der Qualität FE 779) mit einer amorphen Kohlenstoffschicht beschichtet. Der Abstand zwischen dem Kohlenstofftarget und den Teflonbauteilen betrug ca. 6 cm. Dabei wurde das Kohlenstofftarget mit einer Leistung von 500 W (entsprechend einer Leistungsdichte von 11,3 W/cm²) in einer Gleichspannungsentladung bei einem Gasdruck von 0,6 Pa unter Verwendung eines Inertgases (Argon) betrieben. Während der Beschichtung wurden die PTFE-Bauteile auf Nullpotential (Masse) geschaltet. Die Substrattemperatur während der Beschichtung betrug maximal 200°C. Die hierbei realisierten amorphen Kohlenstoffschichten wiesen auf den PTFE-Bauteilen in den für die Beschichtung vorgesehenen Bereichen Schichtdicken zwischen 10 nm und 10 µm auf.

[0020] Die amorphen Kohlenstoffschichten wurden zur Charakterisierung der Eigenschaften auch auf andere Substratmaterialien (z. B. Hartmetalle, Silizium-Wafer, Stähle, Keramik etc.) abgeschieden. Sie weisen folgende Eigenschaften auf: Völlig amorphe Struktur, nahezu porenfrei, Schichtdicke 10 nm bis 10 µm, Härte nach Vickers (für eine 5 µm dicke Schicht): 1400 HV 0,05, Druckeigenspannungen (für eine 5 µm dicke Schicht): 0,8 GPa, Elastizitätsmodul (für eine 5 µm dicke Schicht) 200 GPa, kritische Last des Versagens im Scratch-Test (für eine 5 µm dicke Schicht auf Hartmetall): 40 N. Durch Applikation eines Ionenbeschusses während des Schichtwachstums wurden auch eigenspannungsarme, haftfeste amorphe Kohlenstoffschichten mit diamantartigen Eigenschaften abgeschieden.

[0021] Das Fügen von Teflon mit Metall wurde mit folgendem Experiment getestet: Es wurden PTFE-Scheiben mit 75 mm Durchmesser und 5 mm Dicke einseitig mit amorphem Kohlenstoff gemäß des zuvor beschriebenen Verfahrens beschichtet. Die Schichtdicke betrug in diesem Fall 250 Nanometer. Die beschichtete Oberfläche wurde mit einem kommerziellen Zweikomponentenkleber flächendekkend bestrichen und danach mit einem Bauteil aus Kupfer mit geschliffener Oberfläche verklebt. Diese Verbindung war sehr gut und haftfest und konnte nicht mehr gelöst werden.

Patentansprüche

1. Verfahren zur haftfesten Beschichtung von Fluorpolymeren, wobei das Fluorpolymer in einem ersten Schritt mittels einer Plasmaentladung in einer Atmosphäre aus einem nichtreaktiven Gas physikalisch oberflächlich aktiviert wird und in einem zweiten Schritt die Aufbringung einer Beschichtung mittels eines PVD-Beschichtungsprozesses erfolgt, dadurch gekennzeichnet, dass

die Aufbringung der Beschichtung im Rahmen des zweiten Schritts in einer überwiegend nichtreaktiven Gasatmosphäre stattfindet, die Überführung eines Festkörpers als Beschichtungsmaterial über eine Zerstäubung des Festkörpers mittels Ionenbeschuss erfolgt, sowie

die Beschichtung ausschließlich aus einem Material erzeugt wird, welches im Plasmaprozess stets als feste Phase vorliegt.

2. Verfahren zur haftfesten Beschichtung von Fluorpolymeren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Fluorpolymer Polytetrafluorethylen (PTFE) ist.

3. Verfahren zur haftfesten Beschichtung von Fluorpolymeren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass die überwiegend nichtreaktive Gasatmosphäre des zweiten Schritts aus den nichtreaktiven Gasen Argon, Neon, Helium, Stickstoff oder Kombinationen dieser Gase gebildet wird.

4. Verfahren zur haftfesten Beschichtung von Fluorpolymeren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass die überwiegend nichtreaktive Gasatmosphäre des zweiten Schritts ein Anteil an reaktiven Gasen aufweist, welcher 10 Volumen % nicht überschreitet.

5. Verfahren zur haftfesten Beschichtung von Fluorpolymeren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass die Beschichtung aus amorphem Kohlenstoff oder legiertem Kohlenstoff besteht.

6. Verwendung einer nach dem Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 4 hergestellten haftfesten Beschichtung auf einem Substrat aus einem Fluorpolymer als Kontaktfläche bei der Verklebung mit einem zweiten Gegenstand.

Literatur

- [1] Falbe, J., Regitz, M. (Hg.): Römpf Chemie-Lexikon, 65 Thieme-Verlag, 1995
- [2] DE 198 56 227 A1

- Leerseite -